

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

A 44 B 18/00

識別記号

庁内整理番号

6671-3B

④ 公開 昭和62年(1987)5月23日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 高耐久性面状フラスナーの製法

⑮ 特 願 昭60-253313

⑯ 出 願 昭60(1985)11月11日

⑰ 発明者	平井 広治	倉敷市酒津青江山2045番地の1	株式会社クラレ内
⑱ 発明者	古宮 行淳	倉敷市酒津青江山2045番地の1	株式会社クラレ内
⑲ 発明者	岡村 高幸	倉敷市酒津青江山2045番地の1	株式会社クラレ内
⑳ 発明者	佐藤 賢司	埼玉県入間郡鶴ヶ島町藤金852番地	株式会社クラレ内
㉑ 発明者	磯田 靖彦	埼玉県入間郡鶴ヶ島町藤金852番地	株式会社クラレ内
㉒ 発明者	三石 雅也	埼玉県入間郡鶴ヶ島町藤金852番地	株式会社クラレ内
㉓ 出願人	株式会社クラレ	倉敷市酒津1621番地	
㉔ 代理人	弁理士 本多 堅		

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

高耐久性面状フラスナーの製法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 合成繊維よりなる面状フラスナーを2液硬化型ポリウレタン水性分散体でバックコーティングして面状フラスナーを製造する方法において、主剤として平均分子量300~3000のポリテトラメチレングリコール、有機ジイソシアナート、カルボキシル基含有化合物および第3級アミンを主原料として用いて得られたポリウレタン水性分散体(A)を用い、またはアジジジン塩 硬化剤として分子内に2個以上のエポキシ環を有する水溶性化合物(B)を用いることを特徴とする高耐久性面状フラスナーの製法。

(2) ポリテトラメチレングリコールの平均分子量が400~1500である特許請求の範囲第1項に記載の製法。

(3) 有機ジイソシアナートが脂肪族または脂環族有機ジイソシアナートである特許請求の範囲

第1~2項のいずれかに記載の製法。

(4) カルボキシル基含有化合物が $\alpha,\alpha$ -ジメチロールアルカン酸である特許請求の範囲第1~3項のいずれかに記載の製法。

(5) 第3級アミンがトリアルキルアミンである特許請求の範囲第1~4項のいずれかに記載の製法。

(6) トリアルキルアミンがトリメチルアミンまたはトリエチルアミンである特許請求の範囲第5項に記載の製法。

(7) 第3級アミンがジアルキルモノアルカノールアミンまたはモノアルキルジアルカノールアミンである特許請求の範囲第1~5項のいずれかに記載の製法。

(8) ポリウレタン水性分散体(A)においてポリウレタンに導入され、第3級アミンと塩を形成しているカルボキシルの含有量がポリウレタンに対して0.8~3.0重量%である特許請求の範囲第1~7項のいずれかに記載の製法。

(9) ポリウレタン水性分散体製造時に顔料剤としてヒドラジンまたはジヒドラジドを用いる特許

請求の範囲第1～8項のいずれかに記載の製法。

4 硬化剤の主剤100重量部に対する使用割合が固形分換算で2～20重量部である特許請求の範囲第1～9項記載の製法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 産業上の利用分野

本発明は、安全衛生公害の面において問題のない水性分散体を用いて、性能に優れた面状フラスナーを製造する方法に関する。

#### 従来の技術

従来、面状フラスナーとしては表面に多数の鈎または例えばきのこ型小片のようなその同効物（以下、フック類と略記す）を有する編織布（シート片）と表面に多数のループまたはその同効物（以下、ループ類と略記す）を有する編織布（シート片）とからなり、フック類とループ類との係合作用により両シート片を接合するようになしたフラスナーが代表的なものとして知られている。この面状フラスナーは着脱自在で被服類、靴、シートカバーおよびその他広範な用途に締着閉鎖具

として普及している。

上記面状フラスナーは、通常フック類およびループ類を編織布（シート片）に植付付け、繰り返しの着脱によるループ類の毛羽のはつれの防止とフラスナーの固定のためにその裏面、すなわち面状フラスナーの裏面より樹脂の有機溶剤溶液または水性分散体をコーティングし、次いで編織布（シート片）を布用（編織布、不織布）、皮革、塩ビ等のプラスチックシート等の基材に接合または接着剤による接着もしくは高周波接着により取り付けることによつて製造されている。前記樹脂としては従来よりポリウレタン、ポリエステルまたはポリアミド等の樹脂が用いられているが、最近性能の点からポリエチレンアジベート、ポリブチレンアジベート、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール等のポリオールと有機ジイソシアナートとからのポリウレタンがよく用いられている。

#### 発明が解決しようとする問題点

グによつても毛羽のはつれの極めて少ない長期耐久性を有する面状フラスナーの製造法を提供することにある。

#### 問題点を解決するための手段

本発明によれば、上記目的は、合成繊維よりなる面状フラスナーを2液硬化型ポリウレタン水性分散体でバックコーティングして面状フラスナーを製造する方法において、主剤として平均分子量300～3000のポリテトラメチレングリコール、有機ジイソシアナート、カルボキシル基含有化合物および第3級アミンを主原料として用いて得られたポリウレタン水性分散体（A）を用い、硬化剤として分子内に2個以上のエポキシ環を有する水溶性化合物（B）を用いることを特徴する面状フラスナーの製法によつて達成される。

本発明で主剤として使用されるポリウレタン水性分散体を製造するに際して使用されるポリテトラメチレングリコールの平均分子量は300～3000より好ましくは400～1500である。この範囲をはずれるとポリウレタン水性分散体にして

しかしながら、上記のポリウレタンをバックコーティングしてなる面状フラスナーは長期間にわたる着脱の繰り返しまたは洗濯、ドライクリーニング等がしばしば行なわれると毛羽のはつれが目立ち外観が損なわれるだけでなく、ループ類とフック類間の接合力の低下が大きくなり、問題となっており、その改良方法の完成が待たれていた。

また、上述したように面状フラスナーのバックコーティングに用いられるポリウレタンは有機溶剤溶液または水性分散体の形で用いられているが、有機溶剤溶液の形で用いた場合には安全、衛生、公害の面で大きな問題があり、一方水性分散体の形で用いた場合には有機溶剤タイプに比べ親水性を有する必然性から得られる面状フラスナーの性能は大きく劣るものであり、特に耐洗濯性、耐ドライクリーニング性において問題を生じている。

本発明の目的は、安全、衛生、公害の面において問題がない水性分散体の形のポリウレタンを使用し、面状フラスナーの毛羽をしつかりと固定し、激しい着脱の繰り返し、洗濯、ドライクリーニング

面状フラスナーのバックコーティングに供した場合、得られる面状フラスナーは毛羽立耐久性、耐洗滌性、耐ドライクリーニング性が不良となるし、また風合の点でも好ましくない。

本発明において上記水性分散体を製造するに際して好ましく使用される有機ジイソシアナートとしてはイソシアナート基を分子中に2個有する公知の脂肪族、脂環族または芳香族有機ジイソシアナート、例えばイソホロンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、水酸キシレンジイソシアナート、シクロヘキサンジイソシアナート等が挙げられるが、特に好適なものは脂肪族または脂環族有機ジイソシアナートであり、中でもイソホロンジイソシアナートまたはヘキサメチレンジイソシアナートであり、本発明においてはそれらの使用により毛羽立耐久性、耐洗滌性の優良な面状フラスナーが得られる。

上記ポリウレタン水性分散体の製造にあたり平均分子数300~3000のポリテトラメチレングリ

ールプロピオン酸、2,2-ジメチロール酢酸、2,2-ジメチロール酪酸、2,2-ジメチロールペンタン酸等が挙げられるが、この中でも特に2,2-ジメチロールプロピオン酸が好ましい。

カルボキシル基含有化合物中のカルボキシル基は該化合物中の水酸基またはアミノ基と比べてイソシアナート基に対して比較的反応性が低く、水性分散体製造時に有機ジイソシアナートとほとんど反応しない。前記カルボキシル基含有化合物と有機ジイソシアナートとはイソシアナート基と水酸基またはアミノ基との間で選択的に反応し、第3級アミンと第4級塩の形成に利用しうるぶらさがったカルボキシル基を持つたポリマー構造を与える。ポリウレタン水性分散体の製造時ポリウレタンに導入されるカルボキシル基は該水性分散体の製造の際に用いられる第3級アミンによつて中和され、それによりポリウレタンに与れた水分散性が付与されるが、水分散系においてカルボキシル基、すなわちイオン化したカルボキシル基 $(-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}^-)$ の含有量はポリウレタン固形分を基準

コールに対する有機ジイソシアナートの使用モル比は、通常1:1.5~1:6の範囲であり、より好ましくは1:2~1:5である。ポリテトラメチレングリコールの分子量に依り上記の範囲内において最適組成を選択することができる。

本発明において水性分散体を製造するに際して使用されるカルボキシル基含有化合物としてはカルボキシル基を少なくとも1個およびカルボキシル基を除く活性水素原子を含む基、例えば水酸基またはアミノ基を少なくとも2個有する化合物であればよいが、なかでもジヒドロキシル基含有アルカン酸が好ましい。ジヒドロキシル基含有アルカン酸のなかでも一般式



で表わされるジメチロールアルカン酸が好ましい。ここで $\text{R}^1$ は水素またはアルキル基、好ましくは炭素数1~5のアルキル基を示す。代換的な $\alpha,\alpha$ -ジメチロールアルカン酸としては2,2-ジメチロ

として0.8%~3.0重量%、好ましくは1.0~2.0重量%である。0.8重量%未満では水性分散体の安定性の点より好ましくなく、2.0重量%を越えると、本発明によつて得られる面状フラスナーの毛羽立耐久性、耐洗滌性の低下をもたらす。

ポリウレタン水性分散体の製造時において、ポリウレタンに導入したカルボキシル基を第3級アミンで全部塩の形に中和しても良いが、部分的に中和し、遊離のカルボキシル基の形で残していても良い。

ポリウレタン水性分散体の製造の際にはポリウレタンに導入されるカルボキシル基の塩の形成ために第3級アミンを使用することが重要であるが、第3級アミンとしてはトリメチルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、トリプロピルアミン等のトリアルキルアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N,N-ジイソプロピルエタノールアミン、N,N-ジメチルプロパノールアミン等のアルコールジアルキルアミン、N-メチルジエタノール

アミン等のジアルカノールアルキルアミン等が好ましく使用される。特に好ましくはトリエチルアミンである。第3級アミン塩はリチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩よりも水に対する感受性が小さく耐水性が良好である。そのため面状フラスナーの耐洗滌性が良好である。

なお、ポリウレタン水性分散体の製造の際には鎖伸長剤を使用することが好ましい。好ましく鎖伸長剤としてはヒドラジンまたはアジピン酸ジヒドラジド等のジヒドラジドが挙げられる。ヒドラジンまたはジヒドラジドの一部をポリウレタン工業で通常用いられている鎖伸長剤、例えばブタンジオール、プロピレングリコール等のグリコール、プロピレンジアミン、エチレンジアミン、ピペラジン、イソホロンジアミン、キシリレンジアミン等のジアミン、水で置き換えてもよい。鎖伸長剤に占めるヒドラジンまたはジヒドラジドの使用割合は最終的に得られる面状フラスナーの毛羽立耐久性及び耐洗滌性の点より、10モル%以上、より好ましくは20～100モル%、さらに好ま

しくは50～100モル%の範囲内にあるのが望ましい。

上記ポリウレタン水性分散体の製造は常法に従って実施できる(例えば、特公昭53-38760号公報参照)。例えば、ポリテトラメチレングリコールに有機ジイソシアナートを反応させ、さらにカルボキシル基含有化合物を反応させてカルボキシル基含有の両末端イソシアナートプレポリマーをつくり、該プレポリマー中に導入されたカルボキシル基を第3級アミンで中和させ塩を形成させて両末端イソシアナートのプレポリマーをつくり、該プレポリマーを水に分散させ、次でヒドラジンまたはヒドラジンを含む鎖伸長剤で重合を行なう方法、あるいは第3級アミンを水に溶解し、前記カルボキシル基含有の両末端イソシアナートプレポリマーと混合して分散させる方法等がとりうる。この際有機溶剤を使用した方が小粒径の水性分散体を得られかつその水性分散体よりフィルムを作成する時に耐水性、耐溶剤性の良好なフィルムが得られて好ましいが、安全衛生公害等の面より考

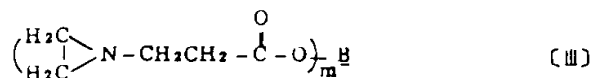
えると溶剤が良いことは当然である。それゆえ水性分散体製造時に有機溶剤を使用してもなんらさしつかえないが、その場合にはできる限り少ないことが望ましい。使用できる溶剤としてはアセトン、メチルエチルケトン、N-メチルピロリドン酢酸エチル、ジメチルホルムアミドが挙げられる。

このようにしてポリウレタン水性分散体を得られるが、該分散体はポリウレタンが水に溶解していてもポリウレタンがコロイド状に分散していてもよい。

本発明で硬化剤として使用される分子内に2個以上のエポキシ環またはアジリジン環を有する化合物(B)としては一般式



で表わされる水溶性の化合物、一般式

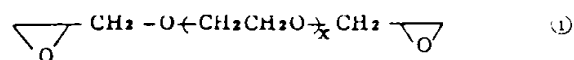


で表わされる水溶性の化合物、または一般式

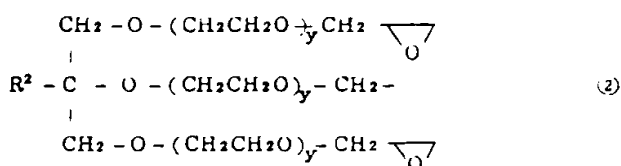


で表わされる水溶性の化合物が好ましい。式中、A、Bは異種原子を含んでも良い炭化水素残基であり、Cはアルキレン、アリレン、アルアリレン基であり、またx、m、nは2～6、好ましくは2～4の整数である。なお、代表的な化合物を構造式により以下に示すが、エポキシ環を $\triangle$ でアジリジン環を $\bigtriangleup$ N-で示す。

例えば一般式〔II〕で表わされる化合物としては次の①～③で示した構造式を有するエポキシ化合物が好適である。

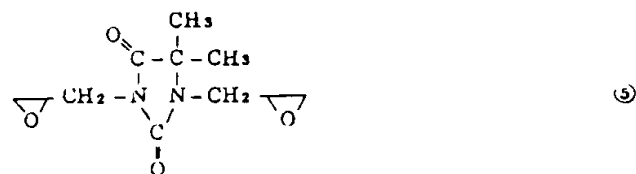
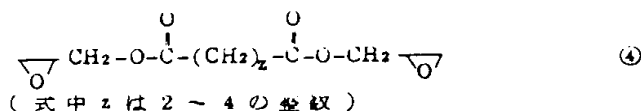
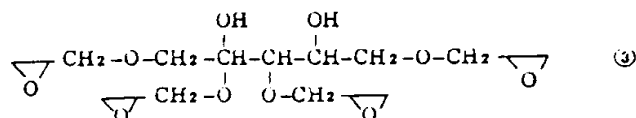


(式中xは0～20の整数を示す)

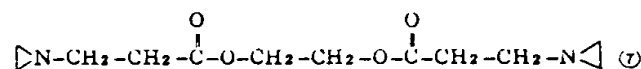
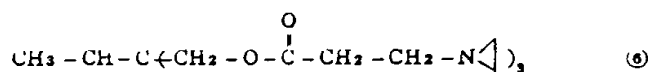


(式中、R<sup>2</sup>はHまたは炭素数1～20のアルキ)

( $n$ を示し、 $y$ は0～20の整数を示す。)



一般式〔Ⅲ〕で表わされる化合物としては次の⑥～⑦の構造式を有するアジリジン化合物が好適である。



また、一般式〔Ⅳ〕で表わされる化合物としては

ツク類、ループ類およびそれらを複合付ける編織布がポリアミド繊維、ポリエステル繊維等の合成繊維で製造されたものが望ましい。

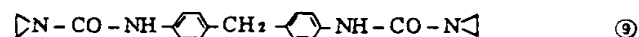
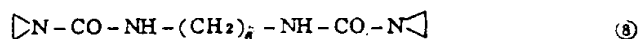
なお、本発明で使用するポリアミド繊維、ポリエステル繊維等の合成繊維よりなる面状フラスナーは上記2液硬化型ポリウレタン水性分散体を塗工する前にあらかじめ十分精練あるいは染色処理されていることが好ましい。

本発明において2液硬化型ポリウレタン水性分散体で面状フラスナーの表面にバックコーティングする方法としては、例えばロールコーター等により塗工する方法が用いられる。この面状フラスナーの表面を2液硬化型ポリウレタン水性分散体を浸透させて塗工する方法等は好ましく採用される。塗工後、溶剤を蒸発、乾燥させ、さらに室温から80～140℃位の温度で数日間硬化反応を進行させることが好ましい性能を与える。

#### 実施例

以下、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はそれらによつて

次の⑧～⑨の構造式を有するアジリジン化合物が好適である。



本発明において、2液硬化型ポリウレタン水性分散液はポリウレタン水性分散体(A)と分子内に2個以上のエポキシ環またはアジリジン環を有する水性性の化合物(B)を混合することにより製造される。混合に際してはまたは2液硬化型ポリウレタン水性分散体を調製した後、該分散体に通常用いられる充填剤、増量剤、増粘剤、硬化促進剤、酸化防止剤、紫外線劣化防止剤、螢光剤等を適量配合してもよい。

本発明において、主剤であるポリウレタン水性分散体(A)と硬化剤である分子内に2個以上のエポキシ環またはアジリジン環を有する化合物(B)との配合割合は固型分換算で主剤100重量部に對し硬化剤3～25重量部、好ましくは5～15重量部の範囲内にあるのが望ましい。

本発明で用いられる面状フラスナーとしてはフ

何ら限定されるものではない。

なお、実施例および比較例において面状フラスナーの毛羽立耐久性はフックおよびループを5000回層脱を繰り返してループに発生する毛羽の乱れを観察し、その程度により次の基準で判定した。

5級……全く毛羽の乱れの無いもの

4級……部分的に少し毛羽立つもの

3級……全面的に少し毛羽立ちの起こるもの

2級……全面的に毛羽立ちがかなりあるもの

1級……全面的に毛羽立ちが激しく起こるもの

耐ドライクリーニング性および耐洗濯性はパークレンでドライクリーニング後あるいは全自動洗濯機で合成洗剤(商品名スーパーザブ)を使用し8時間洗濯後、上記毛羽立耐久性と同様の方法で毛羽立ちの程度を評価した。

なお、実施例および比較例で用いた化合物は略号で示すが、略号と化合物の関係は次表のとおりである。

以下余白

表 1

略 号	化 合 物
PTG	ポリテトラメチレングリコール
PCL	ポリカプロラクトングリコール
PHA	ポリヘキサメチレンアジベートグリコール
PEA	ポリエチレンアジベートグリコール
PBA	ポリブチレンアジベートグリコール
PPG	ポリプロピレングリコール
IPDI	イソホロンジイソシアナート
HDI	ヘキサメチレンジイソシアナート
TDI	トリレンジイソシアナート
DMPA	2,2-ジメチロールプロピオン酸
Et <sub>3</sub> N	トリエチルアミン
DEAE	ジエチルアミノエタノール
PIP	ピペラジン
PDA	プロピレンジアミン
HH	ヒドラジン・ヒドラート
ADH	アジピン酸ジヒドラジド
CR-5L	3官能エポキシ化合物 (大日本インキ化学製 CR-5L)
PZ-33	3官能アジリジン化合物(構造式⑨のもの) (日本触媒化学工業製 PZ-33)
HZ-22	2官能アジリジン化合物(構造式⑩のもの) (日本触媒化学工業製 HZ-22)

示した。該表から明らかなように得られた面状フラスナーは毛羽立耐久性、耐洗滌性および耐ドライクリーニング性とも極めて優れたものであった。

実施例2～5および比較例1～6

表2に示した原料を用いてポリウレタン水性分散体を製造し該水性分散体および表2に示した硬化剤を表2に示した割合で用いること以外は実施例1と同様の方法により、2液硬化型ポリウレタン水性分散体を製造し、該分散体を用い面状フラスナーを製造した。性能を表3に示した。

以下示す

## 実施例1

平均分子量1000のポリテトラメチレングリコール(PTG)1モル(1000g)、イソホロンジイソシアナート(IPDI)3.5モル(777g)および2,2-ジメチロールプロピオン酸0.8モル(107.2g)を仕込み次でジブチルチンジラウレート0.1g添加し100℃で3時間反応した。反応生成物を40℃に冷却しトリエチルアミン0.7モル(70.7g)を加え10分間強く攪拌した後3ℓの水を少しずつ加えながら攪拌し分散させた。次いで5分放置後、ヒドラジンヒドラート(HH)0.68モル(34g)とピペラジン(PIP)0.935モル(181.4g)を0.3ℓの水に溶解した水溶液を5分間かけて添加した後約2時間攪拌を続けポリウレタン水性分散体を得た。

このポリウレタン水性分散体1000gに3官能エポキシ化合物(CR-5L)35g添加し十分混合した。このようにして得られた混合液を使用し、ロールコーター方式により面状フラスナーに塗工し、その性能を評価した。その結果を表3に

表 2

主剤	高分子ジオール 平均分子量 (モル比)	有機ジイソ シアナート (モル比)	カルボキシル 基含有化合物 (モル比)	3級ア ミン (モル比)	硬化剤 伸縮率 (モル比)	硬化剤	主剤 硬化剤
実施例1	PTG; 1000 (1)	IPDI (35)	DMPA (0.8)	Et <sub>3</sub> N (0.7)	HH(0.68) PIP(0.935)	CR-5L	100/8
" 2	PTG; 850 (1)	IPDI (30)	DMPA (0.7)	Et <sub>3</sub> N (0.6)	HH(0.52) PIP(0.65)	"	"
" 3	PTG; 650 (1)	TDI (25)	DMPA (0.5)	Et <sub>3</sub> N (0.5)	HH(0.4) PDA(0.6)	"	100/10
" 4	PTG; 1500 (1)	HDI (30)	DMPA (0.8)	DEAE (0.7)	ADH(0.48) PIP(0.62)	PZ-33	100/8
" 5	PTG; 2000 (1)	TDI (30)	DMPA (0.9)	Et <sub>3</sub> N (0.8)	HH(1.05)	HZ-22	"
比較例1	PCL; 2000 (1)	IPDI (30)	DMPA (0.9)	Et <sub>3</sub> N (0.8)	PIP(1.06)	CR-5L	"
" 2	PHA; 2000 (1)	"	"	"	"	"	"
" 3	PEA; 2000 (1)	"	"	"	"	"	"
" 4	PBA; 2000 (1)	"	"	"	"	"	"
" 5	PPG; 2000 (1)	"	"	"	"	"	"
" 6	PTG; 4000 (1)	"	"	"	"	"	"

表

3

	毛羽立耐久性		耐洗濯性		耐ドライクリーニング性	
	級	評価	級	評価	級	評価
実施例1	5	◎	5	◎	5	◎
" 2	5	◎	5	◎	5	◎
" 3	5	◎	5	◎	5	◎
" 4	5	◎	5	◎	5	◎
" 5	5	◎	5	◎	5	◎
比較例1	3-4	△	2-3	×	3-4	△
" 2	3	△	2-3	×	3	△
" 3	2	×	2	×	2	×
" 4	2	×	2	×	2	×
" 5	1-2	×	1	×	1	×
" 6	4	○	3-4	△	3	△

評価 ◎ 極めて良好  
 ○ 良好  
 △ まあまあ良好  
 × 不良

## 発明の効果

本発明の製法により、優れた耐毛羽立性と耐洗濯性、耐ドライクリーニング性を有し極めて長期間の使用後においても毛羽のはつれ等、外観上の変化のほとんど認められない毛羽立耐久性の良好な面状フラスナーが得られる。しかも、該製法は安全、衛生、公害の面に全く問題がない。

特許出願人 株式会社 クラレ

代理人 弁護士 本多 堅